

# A nitrogénatomok adszorpciójának vizsgálata Pt(110) és Cu(111) egykristály felületeken\*

(Rövid közlemény)

KISS JÁNOS, BERKÓ ANDRÁS és SOLYMOSI FRIGYES

JATE, Általános és Fizikai Kémiai Tanszék, MTA Reakció-kinetikai Kutató Csoport, 6701 Szeged 1, Pf. 105

A közelmúltban tanulmányoztuk a HNCO adszorpcióját és stabilitását Pt(110) és Cu(111) felületeken kis energiájú elektrondiffrakcióval (LEED), Auger-elektron spektroszkópiával, valamint termikus deszorpció tömegspektrometriával<sup>1,2</sup>. Az eredmények értelmezéséhez szükségesnek látszott megvizsgálni ezeken a felületeken az atomos nitrogén adszorpcióját és deszorpcióját, valamint az adszorbeálódott nitrogén és a szén-monoxid közötti kölcsönhatást.

Bechtold és Schwaha nemrégiben vizsgálták a kisülési csőben gerjesztett nitrogén adszorpcióját (111), (100) orientációjú és lépcsős platina-felületeken. Mindhárom felület esetében a szobahőmérsékletű adszorpció során feles telítési borítottságot értek el. LEED-vizsgálataikból kitűnt,

hogy az általuk vizsgált esetekben nincs hosszútávú rendezettséget mutató felületi szuperstruktúra.

## Kísérleti rész

### Anyagok

Kísérleteinket rozsdamentes acélból készült ultravákuumkamrában végeztük. Az Auger-spektrum és a diffrakciós kép felvételéhez 4 hálós retardáló analizátort alkalmaztunk. A gázfázis elemzésére és a deszorpció görbék felvételére pedig kvadrupol tömegspektrométert használtunk. A vizsgálatokhoz szükséges  $1 \times 10^{-10}$  mbar alapvákuumot egy 200 l/s szívósebességű iongetter és titán szublimációs pumpával érték el.

Az orientált egykristályokat a „Material Research Corporation”-tól vásároltuk. A vákuumterbe helyezett platinamintát több órán keresztül 1300 K-en tartottuk, ezután argon-ionokkal bombáztuk (500 eV), majd 800 K-en oxigénben kezeltük. A végső hőkezelés 1300 K-en történt néhány percre. Ennek a tisztítási műveletnek többszöri ismétlésével nyertük az  $(1 \times 2)$  LEED-képpel jellemzett tiszta platinafelületet. A Cu(111) felületet argon-ion bombázással, valamint 973 K-en néhány percre tartó hőkezeléssel tisztítottuk. Az atomos nitrogént molekuláris nitrogénből nagyfrekvenciás kisülési csőben gerjesztettük a Bechtold és Schwaha által leírt módon<sup>3</sup>.

\* A közlemény előadásra került a „8th Intern. Conf. Solid Surfaces” elnevezésű konferencián, Cannesban, 1980. szeptember 22–26. között.

Angol nyelven a dolgozat megjelent: Proc. of 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, 1. 517. 1980.

<sup>1</sup> F. Solymosi, J. Kiss: Proc. of 4th Intern. Conf. Solid Surfaces, 1. 213. 1980.

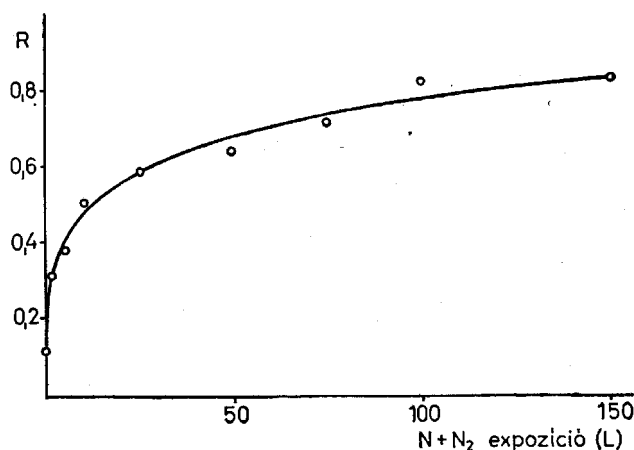
<sup>2</sup> F. Solymosi, J. Kiss: Surface Science, 104. 181. 1981.

## A kísérleti eredmények ismertetése és értelmezése

### 1. Pt(110) felület

#### Auger-LEED vizsgálatok

A molekuláris nitrogén (180 L)\* szobahőmérsékleten történt bevezetése a mintára nem okozott változást az Auger-spektrumon. Abban az esetben,



1. ábra

A relatív N-jel változása Pt(110) felületen a nitrogén-expozíció függvényében.  $R = (N_{380} + Pt_{382}/Pt_{238})$

ha a nitrogént aktiváltuk, a 380 eV-nál levő Pt-csúcs intenzitása nőtt, amit az adszorbeált nitrogénnek tulajdonítottunk. Mivel Auger-detektorunk nem bontja fel a Pt(382 eV) és N(380 eV) jeleket, ezért a nitrogén-adszorpció mértékét az  $R = (N_{380} + Pt_{382})/Pt_{238}$  hányadossal jellemeztük. Az 1. ábrán ezt a hányadost ábrázoltuk az expozíció függvényében. A maximális borítottságot 100–150 L ( $N + N_2$ ) expozíciónál érték el. A felületi koncentráció megállapítására a relatív nitrogén-jel és az adszorbeált nitrogén mennyisége közötti összefüggést használtuk fel, melyet Gland és Korchak<sup>4</sup> határozott meg. Telítés esetén a nitrogénatomok felületi koncentrációjára  $8 \times 10^{14}$  atom/cm<sup>2</sup> értéket kaptunk.

A tiszta, 1300 K-en hőkezelt Pt(110) felület stabil ( $1 \times 2$ )-es LEED-képet mutat. 5 L ( $N + N_2$ ) expozíció hatására diffúz háttérű ( $2 \times 2$ )-es szuperstruktúra állt elő, amely azt jelenti, hogy ennél a borítottságnál minden második felületi Pt-atomon helyezkedik el nitrogénatom. Ehhez a felületi elrendeződéshez  $2 \times 10^{14}$  atom/cm<sup>2</sup> nitrogénmennyiség tartozik. További expozíció hatására diffúz háttérű ( $1 \times 1$ )-es LEED-struktúra alakult ki, amely annak tulajdonítható, hogy nitrogén-adszorpció hatására a felületi platinaatomok az ( $1 \times 2$ )-struktúrából az ( $1 \times 1$ ) struktúrába rendeződnek át, ugyanakkor az adszorbeátum rendezetlenül helyezkedik el a felületen.

\* L = Langmuir; 1 L =  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa·s.

<sup>3</sup> K. Schwaha, E. Bechtold: Surface Sci., 66. 383. 1977.

<sup>4</sup> J. L. Gland, V. N. Korchak: J. Catal., 53. 9. 1978.

### Termikus deszorpció mérések

A maradékgázban kismennyiségben jelenlevő CO(28) zavaró hatásának elkerülése érdekében, kísérleteinket N<sub>2</sub><sup>30</sup> izotóppal jelzett nitrogénnel végeztük (96% izotóp-tisztaság). A termikus deszorpció spektrumokat 13 K/s egyenletes fűtése sebességgel vettük fel a 30-as tömegszámánál (2. ábra).

Kis borítottságnál,  $\theta = 0,25$ -ig, a borítottság növelésével a deszorpció csúcs hőmérséklete az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik. A csúcs magasabb hőmérsékletű oldalán két váll figyelhető meg. Nagyobb borítottságnál, a  $\theta = 0,25$ –1 tartományban, a deszorpció folyamat elsőrendű kinetikát követ. Amikor a 28-as tömegszámra állítottuk detektorunkat, egy másik állapot is mutatkozott a 493–513 K tartományban, amelyet ellenőrző méréseink szerint a CO-szennyezés okozott. Ez a szén-monoxid valószínűleg a kisülési cső faláról deszorbeálódik a N<sub>2</sub> aktiválása közben, s megkötődik a Pt-felületen. Ezt a jelenséget korábban már más szerzők is észlelték<sup>3</sup>.

A deszorpció kinetikai paramétereit a fűtése sebesség változtatásának módszerével határoztuk meg. A deszorpció aktiválási energiája 105 kJ/mol-nak, a preexponenciális faktor  $1 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup>-nek adódott.

### 2. Cu(111) felület

#### Auger-LEED vizsgálatok

Az atomos nitrogén adszorpcióját eddig csak Cu(100) felületen vizsgálták. A felületi kölcsönhatás természetét LEED, Auger, UPS és XPS technikával tanulmányozták<sup>5</sup>.

A tiszta Cu(111) felületre atomos nitrogént adszorbeáltatva, az Auger-spektrumon 380 eV-nál intenzív nitrogénjelet észleltünk. Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy a nitrogén adszorpciójakor C-jelet nem találtunk az Auger-spektrumon. A telítésnél a felület nitrogén-borítottsága  $\theta = 0,5$  volt. A felületi borítottságot a termikus deszorpció során meghatározott nitrogén mennyisége és az elszívósebesség ismeretében határoztuk meg Ertl<sup>6</sup> módszere szerint. A nitrogén adszorpciója a LEED-dal kimutatható struktúraváltozást a felületen nem okozott, csak a diffrakciós pontok intenzitásának gyengülését és a háttér intenzitásának megerősödését tapasztaltuk.

### Termikus deszorpció mérések

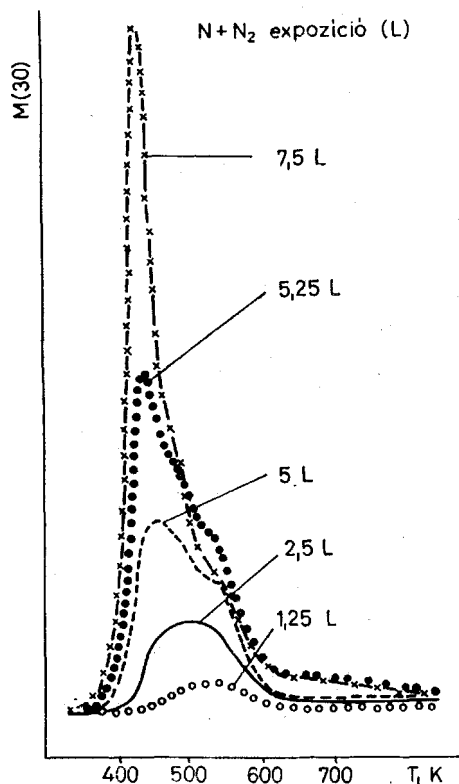
A termikus deszorpció spektrumokat a 28-as tömegszámánál vettük fel. A nitrogén két csúcsban deszorbeálódik a Cu(111) felületről. Az alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező csúcsot  $\beta_1$ -gyel, a másikat  $\beta_2$ -vel jelöljük.

A különböző borítottságoknál felvett deszorpció görbék azt mutatják, hogy először — viszony-

<sup>5</sup> J. M. Burkstrand, G. G. Kleiman, G. G. Tibbets, J. C. Tracy: J. Vac. Sci. Technol., 13. 291. 1976.

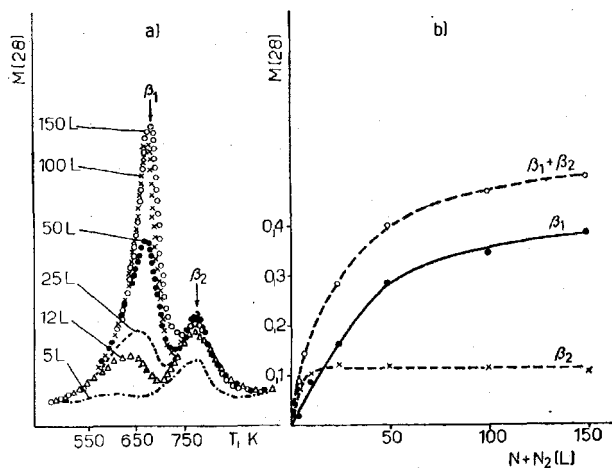
<sup>6</sup> K. Christman, G. Ertl, T. Pignet: Surface Sci., 54. 365. 1976.

lag gyorsan — a  $\beta_2$  állapot telítődik (3. ábra). A másik állapotban ( $\beta_1$ ) viszont sokkal több nitrogén kötődik. A  $\beta_2$  állapothoz tartozó nitrogén deszorpciós csúcs hőmérséklete a borítottaságtól lényegében függetlenül 773 K, ami azt jelenti, hogy a nitrogén deszorpciója ebből az állapotból az elsőrendű kinetikát követi. A  $\beta_1$  csúcs esetén a  $T_{\max}$  a borítottság növelésével 620 K-ről 700 K-re tolódott el. Hasonló deszorpciós görbéket kaptunk, amikor jelzett nitrogént ( $N_2^{30}$ ) használtunk, illetve amikor normál nitrogén adszorpciója után,



2. ábra

A nitrogén termikus deszorpciója Pt(110) felületről



3. ábra

(a) A nitrogén termikus deszorpciója Cu(111) felületről;  
(b) A deszorbeálódott nitrogén mennyisége a nitrogén-expozíció függvényében

a deszorpciókor, a 14-es tömegszám változását követtük. Ez azt jelenti, hogy a nitrogén aktiválásakor a vákuum-edény faláról származó CO nem szennyezi a Cu(111) felületet, s így nem befolyásolja a  $N_2(28)$  deszorpciós spektrumait. Ez összhangban van azzal a korábbi észleléssel, hogy a Cu(111) felületen — CO nem adszorbeálódik.<sup>7</sup> A deszorbeálódó  $N_2$  mennyiségét a deszorpciós görbék gondos integrálásával határoztuk meg. Ez az érték hasonló összefüggést mutatott az expozícióval, mint a nitrogén-réz Auger-jel hányadosa (3. ábra). Ennek megfelelően, az  $R = (N_{380}/Cu_{920})$  Auger hányados és a felületen kötött nitrogén mennyisége között egyenes arányosság van. A deszorpció aktiválási energiája a két csúcsra, 121,4 és 150,7 kJ/mol. Ezeket az értékeket ugyanúgy határoztuk meg, mint a Pt esetében.

A Pt(110) és a Cu(111) felületről származó  $N_2$  termikus deszorpciós adatai jól egyeznek az ugyanezekre a felületekre adszorbeált HNCO deszorpciója során keletkező  $N_2$  hasonló adataival. Ezek az eredmények megerősítik az NCO-formák viselkedéséről kialakított elképzelésünket. Itt említjük meg, hogy a 28-as ( $N_2$ ) és 14-es (N) tömegszámra vonatkozó méréseink pontos összehasonlításából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nitrogénatomok mindkét felület esetén molekulákka rekombinálnak, mielőtt deszorbeálódnának.

#### Az atomos nitrogén felületi kölcsönhatása CO-val

Néhány mérést végeztünk az adszorbeált N és a CO kölcsönhatására vonatkozóan. Kísérleteinkben jelzett nitrogént ( $N_2^{30}$ ) használtunk. Amikor a platinafelületet először CO-val telítettük, majd erre a felületre a telítésnek megfelelő nitrogént adszorbeáltattunk, azt tapasztaltuk, hogy a CO alacsonyabb hőmérsékletű deszorpciós csúcsa (420 K) egy új deszorpciós csúcsba alakult át (458 K). A CO-deszorpció magasabb hőmérsékletű csúcsa azonban nem változott. A deszorbeálódott CO mennyiségének pontos meghatározásából kitudt, hogy a nitrogén-adszorpció hatására az adszorbeált CO-nak kevesebb, mint 20%-a távozott a felületről. A deszorbeálódott nitrogén mennyisége kb. 90%-a volt annak a mennyiségnek, amely CO távollétében a tiszta felületen megkötődött. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy a CO telítések nem foglal el minden platinaatomot és a felületen a nitrogénatomok számára még szabad adszorpciós helyek vannak. Hasonló eredményeket kaptunk akkor is, amikor először nitrogént adszorbeáltattunk a platinafelületre.

Bár a fent ismertetett eredmények arra engednek következtetni, hogy az adszorbeált nitrogénatomok és a szén-monoxid között létrejön valamilyen kölcsönhatás a felületen, a kölcsönhatás természetére, az esetleg képződött felületi komplexre vonatkozóan az alkalmazott vizsgálati módszerek nem adnak felvilágosítást. A kérdés megoldását az UPS technika alkalmazásától várjuk.

<sup>7</sup> J. Kessler, F. Thieme: Surface Sci., 67. 405. 1977.

## Összefoglalás

Az alkalmazott kísérleti körülmények között a molekuláris nitrogén nem adszorbeálódik a Pt(110) és a Cu(111) felületen. Jelentős mértékű nitrogén-megkötődést találtunk viszont a nitrogénatomok adszorpciójakor.

A Cu(111) felületen a nitrogén-adszorpció rendezett szuperstruktúrát nem adott. A Pt(110) felületen kis borítottságnál ( $2 \times 10^{14}$  atom/cm<sup>2</sup>)  $2 \times 2$ -es LEED-kép figyelhető meg, nagy borítottságnál — hasonlóan a CO-adszorpcióhoz — a felületi Pt-atomok  $(2 \times 1) \rightarrow (1 \times 1)$  átrendeződését tapasztaltuk.

A Cu(111) felületről a nitrogén molekuláris formában két csúcsban deszorbeálódik, amelyek közül az alacsonyabb hőmérsékletű a borítottság növelésével 620 K-ről 700 K-re tolódik, ( $\beta_1$ ), a magasabb hőmérsékletű ( $\beta_2$ ) viszont a borítottságtól függetlenül 773 K-nél jelentkezik. A deszorpció aktiválási energiájára 121,4 illetve 150,7 kJ/mol értéket kaptunk.

A Pt(110) felületről a nitrogén molekuláris formában egy deszorpciós csúcsban (443 K) távozik. Ebben az esetben a deszorpció aktiválási energiája 104,7 kJ/mol.

**The adsorption of N atoms on Pt(110) and Cu(111) surfaces. J. Kiss, A. Berkó and F. Solymosi**

Large quantities of nitrogen are adsorbed on Pt and Cu surfaces when the gas is atomized by a high-frequency discharge. The total coverages reached half a monolayer with respect to the surface metal atoms. An ordered LEED pattern was not observed during the adsorption on Cu(111). A small amount of adsorbed N ( $2 \times 10^{14}$  atom/cm<sup>2</sup>), however, produced a  $(2 \times 2)$  LEED pattern on Pt. A larger quantity of adsorbed N, similarly to the adsorption of CO, induced a  $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$  change in the periodicity of the reconstructed Pt surface. Nitrogen desorbed from Cu(111) surfaces in two stages, with one peak maximum which shifted from 620 to 700 K with increasing coverage ( $\beta_1$  state), and with another peak at 773 K ( $\beta_2$  state). Activation energies for desorption were 121,4 and 150,7 kJ/mol. Nitrogen desorbs from Pt(110) in only one stage, with a peak at 443 K. The activation energy is 104,7 kJ/mol.

Szeged, A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja.

Érkezett: 1980. XI. 3.